

JP00/06812

PCT/JP00/06812

日本国特許庁

29.09.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月 2日

出願番号
Application Number:

特願2000-234525

出願人
Applicant (s):

積水化学工業株式会社

REC'D 17 NOV 2000

WIPO

PCT

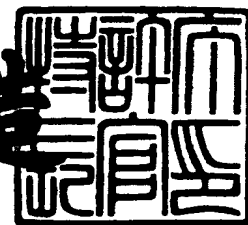
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3090095

【書類名】 特許願
【整理番号】 00P01528
【提出日】 平成12年 8月 2日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 63/672
【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 松本 弘丈

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 藤原 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 野里 省二

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性エラストマー及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエーテル成分（A）が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマーにおいて、上記ポリエーテル成分を構成するポリオキシアルキレン（ $-C_n H_{2n} O-$ ）の炭素／酸素原子比が2.0～2.5であり、熱可塑性エラストマー中に占めるポリエーテル成分が50～95重量%であり、熱可塑性エラストマーのガラス転移温度が $-20^{\circ}C$ 以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー。

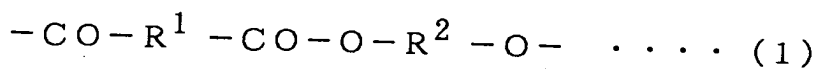
【請求項2】 ポリエーテル成分（A）がポリイソシアネート成分（C）によって結合されていることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項3】 ポリエーテル成分（A）の数平均分子量が500～3000であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー。

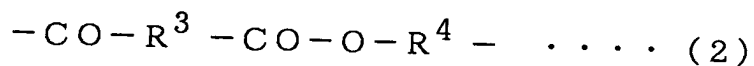
【請求項4】 ポリエーテル成分（A）がポリエチレングリコール成分からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項5】 構成単位としてポリエステル成分（B）が含まれ、該ポリエステル成分（B）の数平均分子量が500～10000であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項6】 構成単位としてポリエステル成分（B）が含まれ、該ポリエステル成分（B）が、下記の一般式（1）で表される短鎖ポリエステル成分50～100重量%と下記の一般式（2）で表される長鎖ポリエステル成分50～0重量%とからなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー。

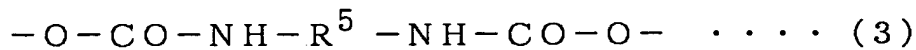


（但し、 R^1 は炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基、 R^2 は炭素数2～8のアルキレン基である。）



(但し、 R^3 は炭素数 6～12 の 2 価の芳香族炭化水素基、 R^4 は $-R^5-O-$ で表される繰り返し単位から構成され、 R^5 は炭素数 2～8 のアルキレン基である。)

【請求項 7】 ポリイソシアネート成分 (C) が、下記の一般式 (3) で表されるジイソシアネート成分からなることを特徴とする請求項 2～6 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー。



(但し、 R^5 は炭素数 2～15 のアルキレン基、フェニレン基、メチレン基又はアルキレン基とフェニレン基とが結合した基である。)

【請求項 8】 ポリエーテル (a) とポリイソシアネート化合物 (c) とを反応させてプレポリマーを製造する第 1 工程と、このプレポリマーとポリエステル (b) とを反応させる第 2 工程からなることを特徴とする請求項 2～7 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエーテル成分 (A) が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマー及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境問題への意識の高まりから、様々な産業分野においてリサイクル可能な素材への代替の動きが加速されている。ゴム素材としては熱可塑性エラストマー (TPE) が古くから注目されており、各種工業製品等の分野において、様々な用途で用いられるようになった。

【0003】

その中で、ポリエステル系熱可塑性エラストマー (TPEE) は、機械的強度、耐熱性、耐磨耗性、耐屈曲疲労性に優れており、自動車分野を中心に幅広い産業分野で用いられている。

【0004】

ポリエステル系熱可塑性エラストマー (TPEE) には、ポリエステル・ポリエーテル型とポリエステル・ポリエステル型の2種類があるが、ポリエステル・ポリエーテル型が主流である。

【0005】

ポリエステル・ポリエーテル型は、例えば、テレフタル酸ジメチル、1, 4-ブタンジオール及びポリテトラメチレングリコールを出発原料としてエステル交換、ついで真空状態での重縮合反応によって得られる。

【0006】

すなわち、1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸との縮合物をハードセグメントとし、ポリテトラメチレングリコールとテレフタル酸との縮合物をソフトセグメントとするマルチブロックコポリマーである。

【0007】

ところが、この種のポリエステル系熱可塑性エラストマーは、硬度が通常のゴム領域よりも高く柔軟性に欠ける、大変形時・高温時の圧縮永久ひずみが大きく耐へたり性に欠けるといった欠点があり、その改良が望まれている。

【0008】

ポリエステル系熱可塑性エラストマーに柔軟性を付与する場合、物理的架橋を担うハードセグメント成分の量を減らすことが必要である。しかしながら、その場合、特開平2-88632号公報に開示されるような従来技術ではハードセグメント成分のブロック性が低下し、その結果、融点が低下し高温での機械的特性が低下するといった問題点があった。

【0009】

耐へたり性についても、特開昭52-121699号公報に開示されるように、その重合度を上げることによって改良するといった技術もあるが限界があり、また、柔軟性との両立も不可能であった。

【0010】

一方、サニタリー分野或いは衣料分野においては、透湿性に優れた素材が注目されている。特開昭59-111847号公報に開示されるように、ソフトセグメントの組成、量を特定することにより透湿性に優れたものとなる。

【0011】

また、特開昭62-290714号公報に開示されるように、熱可塑性ウレタンエラストマーも透湿性に優れた素材として知られている。しかしながら、従来開示されているこれらの素材が有する透湿性は不十分であり、その改良が望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたものであり、第1の目的は、透湿性に優れた熱可塑性エラストマー及びその製造方法を提供することにある。第2の目的は、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分のブロック性が高く、柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での耐へたり性に優れ、かつ透湿性に優れた熱可塑性エラストマー及びその製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項1に記載の発明では、ポリエーテル成分(A)が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマーにおいて、上記ポリエーテル成分を構成するポリオキシアルキレン($-C_n H_{2n} O-$)の炭素/酸素原子比が2.0~2.5であり、熱可塑性エラストマー中に占めるポリエーテル成分が50~95重量%であり、熱可塑性エラストマーのガラス転移温度が $-20^{\circ}C$ 以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマーが提供される。

【0014】

請求項2に記載の発明では、ポリエーテル成分(A)がポリイソシアネート成分(C)によって結合されていることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマーが提供される。

【0015】

請求項3に記載の発明では、ポリエーテル成分(A)の数平均分子量が500~3000であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマーが提供される。

【0016】

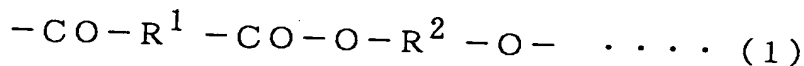
請求項4に記載の発明では、ポリエーテル成分(A)がポリエチレングリコール成分からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマーが提供される。

【0017】

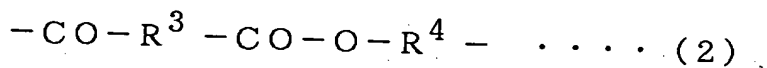
請求項5に記載の発明では、構成単位としてポリエステル成分(B)が含まれ、該ポリエステル成分(B)の数平均分子量が500～10000であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマーが提供される。

【0018】

請求項6に記載の発明では、構成単位としてポリエステル成分(B)が含まれ、ポリエステル成分(B)が、下記の一般式(1)で表される短鎖ポリエステル成分50～100重量%と下記の一般式(2)で表される長鎖ポリエステル成分50～0重量%とからなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマーが提供される。



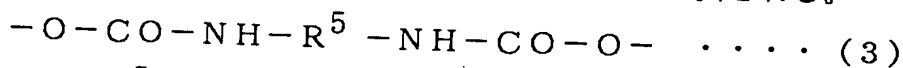
(但し、 R^1 は炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基、 R^2 は炭素数2～8のアルキレン基である。)



(但し、 R^3 は炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基、 R^4 は $-\text{R}^5-\text{O}-$ で表される繰り返し単位から構成され、 R^5 は炭素数2～8のアルキレン基である。)

【0019】

請求項7に記載の発明では、ポリイソシアネート成分(C)が、下記の一般式(3)で表されるジイソシアネート成分からなることを特徴とする請求項2～6のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマーが提供される。



(但し、 R^5 は炭素数2～15のアルキレン基、フェニレン基、メチレン基又はアルキレン基とフェニレン基とが結合した基である。)

【0020】

請求項 8 に記載の発明では、ポリエーテル (a) とポリイソシアネート化合物 (c) とを反応させてプレポリマーを製造する第 1 工程と、このプレポリマーとポリエステル (b) とを反応させる第 2 工程からなることを特徴とする請求項 2 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマーの製造方法が提供される。

【 0 0 2 1 】

本発明の熱可塑性エラストマーは、ポリエーテル成分 (A) が構成単位として含まれる。そして、ポリエーテル成分 (A) を構成するポリオキシアルキレン ($-C_n H_{2n} O-$) の炭素/酸素原子比が 2. 0 ～ 2. 5 である。この炭素/酸素原子比が 2. 5 よりも大きくなると、得られるエラストマーと水との親和性が低下し、透湿性が低下する。

【 0 0 2 2 】

このようなポリエーテル成分 (A) としては、上記炭素/酸素原子比が 2. 0 であるポリエチレングリコールが好ましいが、このポリエチレングリコールと炭素/酸素原子比が 3. 0 以上のポリエーテルとを混合して、炭素/酸素原子比を 2. 5 以内に調節したものであってもよい。

【 0 0 2 3 】

上記炭素/酸素原子比が 3. 0 以上のポリエーテル成分としては、ポリプロピレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリ (エチレングリコール-テトラメチレングリコール) 共重合体、エチレンオキシド-テトラヒドロフラン共重合体、ポリ (エチレングリコール-プロピレングリコール) 共重合体等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

なお、ポリエーテル成分 (A) の数平均分子量が 5 0 0 ～ 3 0 0 0 のものが好ましい。数平均分子量が 5 0 0 よりも小さくなると、得られるエラストマーの柔軟性が低下することがあり、また透湿性が低下することがある。逆に、数平均分子量が 3 0 0 0 よりも大きくなると、ポリエステル成分 (B) との相溶性が低下し、得られるエラストマーの重合度が上がらず、十分な機械的強度が得られないことがある。より好ましくは、数平均分子量が 1 0 0 0 ～ 2 0 0 0 である。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の熱可塑性エラストマーは、熱可塑性エラストマー中に占めるポリエーテル成分（A）が50～95重量%である。ポリエーテル成分（A）が50重量%よりも少なくなると、柔軟性が低下し、また分子運動性が高い成分が少なくなってしまう、透湿性も低下する。逆に、ポリエーテル成分（A）が95重量%よりも大きくなると、十分な機械強度が得られない。好ましくは、ポリエーテル成分（A）が60～90重量%である。

【0026】

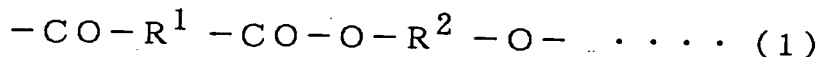
また、本発明の熱可塑性エラストマーは、ガラス転移温度が-20℃以下である。ガラス転移温度が-20℃よりも高くなると、低温において十分なゴム弾性を得られず、また分子運動性が低下し透湿性も低下してしまう。好ましくは、ガラス転移温度が-30℃以下である。

【0027】

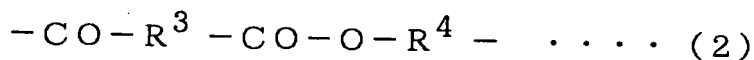
なお、本発明におけるガラス転移温度は、粘弾性測定で得られる損失正接（ $\tan \delta$ ）の極大のうち熱可塑性エラストマーのミクロブラウン運動に起因する極大が現れる温度を意味する。このガラス転移温度は、粘弾性スペクトロメーターによって測定される。

【0028】

本発明の熱可塑性エラストマーは、ポリエステル成分（B）が構成単位として含まれるものが好ましく、該ポリエステル成分（B）としては、下記の一般式（1）で表される短鎖ポリエステル成分50～100重量%と、下記の一般式（2）で表される長鎖ポリエステル成分50～0重量%とからなるものが好ましい。短鎖ポリエステル成分が50重量%よりも少なくなると、ポリエステル成分（B）の融点が低くなり、得られるエラストマーの高温での機械的強度に悪影響を与えることがある。



（但し、 R^1 は炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基、 R^2 は炭素数2～8のアルキレン基である。）



（但し、 R^3 は炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基、 R^4 は $-\text{R}^5-\text{O}$

ーで表される繰り返し単位から構成され、 R^5 は炭素数 2～8 のアルキレン基である。)

【0029】

上記短鎖ポリエステル成分は、芳香族ジカルボン酸又はそのエステルと低分子量ジオールとを反応させることにより得られる。また、長鎖ポリエステル成分は、芳香族ジカルボン酸又はそのエステルと高分子量ジオールとを反応させることにより得られる。

【0030】

芳香族ジカルボン酸又はそのエステルとしては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、オルトフタル酸ジメチル、ナフタリンジカルボン酸ジメチル、パラフェニレンジカルボン酸ジメチル等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0031】

低分子量ジオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキシルジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール成分等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】

高分子量ジオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等が挙げられる。

【0033】

上記ポリエステル成分(B)の数平均分子量は500～5000のものが好ましい。数平均分子量が500よりも小さくなると、ポリエステル成分(B)のブロック性が低下し融点が低くなり、得られるエラストマーの高温での機械強度が低くなることもある。逆に、数平均分子量が5000よりも大きくなると、ポ

リエーテル成分 (A) との相溶性が低いため、得られるエラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のエラストマーが得られないことがある。好ましくは、数平均分子量 500～2000 のものが用いられる。

【0034】

本発明のポリエーテル成分 (A) が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマーは、公知の方法によって得ることができる。例えば、芳香族ジカルボン酸又はそのエステルを過剰の低分子量ジオール及び必要に応じて高分子量ジオールとともに、例えばテトラブチルチタネート等の触媒の存在下において、例えば 160～200℃ で加熱しエステル交換反応を行う。これに引き続き、減圧下、例えば 240～250℃ において重縮合反応を行うことにより、上記熱可塑性エラストマーを得ることができる。

【0035】

特に、本発明の熱可塑性エラストマーは、上記ポリエーテル成分 (A) がポリイソシアネート成分 (C) によって結合されているもの、或いは上記ポリエーテル成分 (A) とポリエステル成分 (B) とがポリイソシアネート成分 (C) によって結合されているもの好ましい。

【0036】

ポリイソシアネート成分 (C) としては、1 分子当たりの平均イソシアネート基数が 2.0～2.2 の範囲にあるものが好ましい。平均イソシアネート基数が 2.0 のイソシアネート化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；1, 2-エチレンジイソシアネート、1, 3-プロピレンジイソシアネート、1, 4-ブタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加した 4, 4'-フェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0037】

また、平均イソシアネート基数が 2.2 を超えるイソシアネート化合物に、平

均イソシアネート基数が2.0のイソシアネート化合物を混合することにより、1分子当たりの平均イソシアネート基数が2.0～2.2の範囲となるようにしたものを用いてもよい。

【0038】

1分子当たりの平均イソシアネート基数が2.2を超えるイソシアネート化合物としては、ポリメリックMDIが代表的であり、市販品としては、例えば、日本ポリウレタン社製「ミリオネートMR200」（平均イソシアネート基数2.8）が挙げられる。その他、トリフェニルメタントリイソシアネート（平均イソシアネート基数3.0）、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート（平均イソシアネート基数3.0）、ヘキサメチレントリイソシアネート（平均イソシアネート基数3.0）等が挙げられる。

【0039】

本発明の熱可塑性エラストマーを製造するには、この熱可塑性エラストマーの構成成分となるポリエーテル（a）、ポリエステル（b）及びポリイソシアネート化合物（c）が用いられる。これ等のポリエーテル（a）、ポリエステル（b）及びポリイソシアネート化合物（c）としては、それぞれ、先に、ポリエーテル成分（A）、ポリエステル成分（B）及びポリイソシアネート成分（C）の説明の際に挙げたものと同様な化合物が使用される。

【0040】

本発明において用いられるポリイソシアネート化合物（c）に含まれるイソシアネート基のモル量は、本発明において用いられるポリエーテル（a）及びポリエステル（b）に含まれる活性水素を含む基（上記イソシアネート基と反応し得る基）のモル量の0.80～1.05倍であることが好ましい。

【0041】

このモル量比が0.80よりも小さくなると、得られるエラストマーの分子量が低くなり、十分な機械強度が得られないことがある。逆に、このモル量比が1.05よりも大きくなると、得られるエラストマー中に不安定なアロファネート基或いはビユーレット基といった副反応生成物が多くなり、得られるエラストマーの成形性の低下や経時的な物性の低下が顕著になることがある。さらに好まし

いモル量比は0.90~1.01である。

【0042】

本発明のポリエーテル成分(A)とポリエステル成分(B)とがポリイソシアネート成分(C)によって結合されてなる熱可塑性エラストマーは、前記ポリエーテル(a)とポリイソシアネート化合物(c)とを反応させて両末端がイソシアネート化されたプレポリマーを製造する第1工程と、このプレポリマーと両末端に水酸基を有するポリエステル(b)とを反応させる第2工程との2段階の工程を経て製造するのが好ましい。

【0043】

上記第1工程では、ポリイソシアネート化合物(c)に含まれるイソシアネート基のモル量は、ポリエーテル(a)に含まれるイソシアネート基と反応し得る活性水素を含む基のモル量の1.1~2.2倍であることが好ましく、より好ましいモル量比は1.2~2.0である。このモル量比が1.1未満であると、生成するプレポリマーの両末端が完全にイソシアネート化できずに第2工程での反応を阻害することがある。逆に、このモル量比が2.2を超えると、未反応のイソシアネート化合物(c)が残るため、第2工程での反応時に副反応を引き起こし、アロファネート基或いはビュレット基といった副反応生成物が多くなり、得られるエラストマーの成形性の低下や物性の低下が生じることがある。

【0044】

第1工程において、反応温度は100~240℃が好ましい。反応温度が100℃未満であると十分に反応が進行しないことがあり、逆に反応温度が240℃を超えるとポリエーテル(a)が分解することがある。より好ましくは、反応温度は160℃~220℃である。

【0045】

上記第2工程では、第1工程で生成したプレポリマーと前記ポリエステル(b)とを反応させる。ここで、上記ポリイソシアネート化合物(c)に含まれるイソシアネート基のモル量が、上記ポリエーテル(a)に含まれる活性水素を含む基のモル量とポリエステル重合体(b)に含まれる活性水素を含む基のモル量との合計モル量の0.8~1.05であることが好ましく、より好ましいモル量の

比は0.90～1.01倍である。こうすることにより、副反応が起こりにくく、得られるエラストマーの分子量も大きくなり物性も優れたものとなる。

【0046】

上記第2工程において、反応温度は100～240℃が好ましい。反応温度が100℃未満であると十分に反応が進行しないことがあり、逆に反応温度が240℃を超えるとプレポリマーが分解して、強度が十分なエラストマーが得られないことがある。より好ましくは、反応温度は160～220℃である。ここで、ポリエステル(b)は加熱により別途溶融させ、ポンプなどを用いてプレポリマーに添加してもよいし、ポリエステル(b)を押出機により加熱溶融した後、プレポリマーを添加してもよい。

【0047】

上記反応はバルク反応によることが好ましい。この反応方法によって、特に第2工程での反応性が向上する。また、反応設備として一軸或いは二軸押出機が用いられるが、特に限定されるものではない。好ましくは、攪拌、混合の効率の良さから同方向回転型二軸押出機並びに異方向回転型二軸押出機が用いられ、より好ましくは同方向回転噛合型二軸押出機が用いられる。この設備を使うことによって、特に第2工程での反応性が向上する。また、第1工程と第2工程との反応を連続的に行うため、タンデム型の押出機を用いることが好ましい。

【0048】

上記攪拌、混合時に触媒を用いることができる。このような触媒としては、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリエチレンアミン、ジエチレンアミン、トリエチルアミン、ナフテン酸金属塩、オクチル酸金属塩、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、酢酸カルシウム、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン等が好ましい。上記触媒は二種類以上併用してもよい。

【0049】

このように、ポリエーテル(a)とポリイソシアネート化合物(c)とを反応させて得られる両末端がイソシアネート化されたプレポリマーを、両末端に水酸

基を有するポリエステル (b) と反応させると、ポリエーテル (a) 及びポリエステル (b) が単独でポリイソシアネート化合物 (c) により鎖延長することなく、確実にポリエーテル成分 (A) とポリエステル成分 (B) とがポリイソシアネート成分 (C) により結合されたブロック共重合体からなる熱可塑性エラストマーが得られる。また、上記プレポリマーとポリエステル (b) とが一部反応することにより、ポリエーテル (a) とポリエステル (b) との相溶化剤となり、ポリエーテル (a) とポリエステル (b) との相溶性が劣る場合においてもエラストマー化が可能となる。

【0050】

ポリエーテル (a) とポリエステル (b) とイソシアネート化合物 (c) との当量性を制御することにより、例えば、第2工程において、プレポリマーに対して過剰のポリエステル (b) を反応させることにより、得られる熱可塑性エラストマーの末端をポリエステル成分 (B) とすることが可能である。このことにより高融点化が可能となり、熱可塑性エラストマーの成形性或いは高温物性が向上する。

【0051】

本発明の熱可塑性エラストマーには、その製造時或いは製造後に安定剤が使用されてよく、この種の安定剤としては、例えば、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス {2- [3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -プロピオニロキシ] -1, 1-ジメチルエチル} -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、2-*t*-ブチル- α -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-*p*-クメニルビス (*p*-ノニルフェニル) ホスファイト、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスチリルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル3, 3'-チオジプロピオネート等の熱安定剤等が挙げられる。

【0052】

また、本発明の熱可塑性エラストマーには、実用性を損なわない範囲で、繊維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、無機物、高級脂肪酸塩等の添加剤を添加してもよい。

【 0 0 5 3 】

上記繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、炭化けい素繊維、アルミナ繊維、アモルファス繊維、シリコン・チタン・炭素系繊維等の無機繊維；アラミド繊維等の有機繊維等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

上記無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等が挙げられる。上記難燃剤としては、例えば、ヘキサブROMシクロデカン、トリスー（2，3－ジクロロプロピル）ホスフェート、ペンタブROMフェニルアリルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

上記紫外線吸収剤としては、例えば、p－t－ブチルフェニルサリシレート、2－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン、2－ヒドロキシ－4－メトキシ－2’－カルボキシベンゾフェノン、2，4，5－トリヒドロキシブチロフェノン等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

上記帯電防止剤としては、例えば、N，N－ビス（ヒドロキシエチル）アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルファネート等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

上記無機物としては、例えば、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素等が挙げられる。上記高級脂肪酸塩としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

本発明の熱可塑性エラストマーには、そのほかの熱可塑性樹脂、ゴム成分と混合してその性質を改質して使用してもよい。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル

、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステル等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

上記ゴム成分としては、例えば、天然ゴム、スチレンーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、アクリルニトリルーブタジエン共重合体、エチレンープロピレン共重合体（EPM、EPDM）、ポリクロロブレン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

本発明の熱可塑性エラストマーは、一般に用いられるプレス成形、押出成形、射出成形、ブロー成形等の成形法により成形体とすることができる。成形温度はエラストマーの融点、成形方法によって異なるが160～250℃が適している。160℃未満であると、エステル系エラストマーの流動性が低いので均一な成形品が得られにくく、逆に250℃を超えると、エラストマーが分解し、強度が充分なエラストマーが得られにくい。

【 0 0 6 1 】

本発明の熱可塑性エラストマーは、例えば、自動車部品、電気及び電子部品、工業部品、スポーツ用品、メディカル用品、サニタリー用品等の成形品に好適に用いられる。

【 0 0 6 2 】

自動車部品としては、例えば、等速ジョイントブーツ、ラックアンドオピニオンブーツ等のブーツ類；ボールジョイントシール；安全ベルト部品；バンパーフェイス；エンブレム；モール等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

上記電気及び電子部品としては、例えば、電線被覆材、ギア類、ラバースイッチ、メンブレンスイッチ、タクトスイッチ、Oリング等が挙げられる。上記工業部品としては、例えば、油圧ホース、コイルチューブ、シール材、パッキン、

Vベルト、ロール、防振制振材料、ショックアブソーバー、カップリング、ダイヤフラム等が挙げられる。

【0064】

上記スポーツ用品としては、例えば、靴底、球技用ボール、透湿防水衣料等が挙げられる。上記メディカル用品としては、例えば、メディカルチューブ、輸血パック、カテーテル等が挙げられる。

【0065】

上記サニタリー用品としては、例えば、除湿剤、芳香剤、おむつ、生理用品等が挙げられる。上記用途のほか、弾性繊維、弾性シート、複合シート、ホットメルト接着剤、他の樹脂とのポリマーアロイ用素材等としても好適に用いることができる。

【0066】

【作用】

本発明の熱可塑性エラストマーは、特定のポリエーテル成分からなるソフトセグメントを有することにより水との親和性を高めており、水分子の吸着を促進している。さらに、特定のガラス転移温度とソフトセグメント量を有することによりエラストマーの分子運動性を高めており、水分子の拡散を促進している。これらの分子設計により、従来にない非常に高い透湿性を有したエラストマー材料となる。

【0067】

また、本発明の熱可塑性エラストマーは、短鎖ポリエステル成分によって形成される結晶が架橋点を構成することにより、エラストマーとしての特性を示す。特に、分子中に短鎖ポリエステル成分リッチな部分とポリエーテル成分リッチな部分とから構成されており、短鎖ポリエステルのブロック性が高く、従来の同程度の柔軟性を示すポリエステル系熱可塑性エラストマーよりも短鎖ポリエステル成分が結晶し易く、その結果、強固な架橋点が形成され、柔軟性と高温での機械的特性とを両立したエラストマー材料となる。

【0068】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、各種物性は、下記の方法を用いて測定した。

数平均分子量：ゲル透過クロマトグラフィー（東ソー製のHLC 8020シリーズ）

カラム；Shodex HFIP 806M 2本

溶媒；ヘキサフルオロイソロパノール（0.005Nトリフルオロ酢酸ナトリウム添加）

標品；ポリメチルメタクリレート

ポエステルの酸価：試料をベンジルアルコール／クロロホルム混合溶媒に溶解させた後、フェノールレッド指示薬を用いて中和滴定を行い酸価を求めた。

ポエステルの水酸基価：試料と無水コハク酸をニトロベンゼン／ピリジン混合溶媒に溶解して10時間反応させ、反応液をメタノールで再沈させ、得られた反応生成物について上記酸価の測定を行い、水酸基価とした。

なお、ポエーテルの酸価、水酸基価及びイソシアネート化合物のイソシアネート価（NCO価）はメーカー保証値を採用した。

ガラス転移温度：粘弾性スペクトロメーター（レオメトリックサイエンティフィックエフイー製RSA-11）を用い、昇温速度3℃/分、周波数1.61Hz、ひずみ0.05%で測定した。

融点：示差走査熱量計（DSC）を用い、昇温速度10℃/分で測定した。

表面硬度：JIS K6301に準拠し、A型バネにより23℃で表面硬度を測定した。

引張特性：JIS K6301に準拠し、室温における引張強さ、引張伸びを測定した。

圧縮永久ひずみ：JIS K6301に準拠し、100℃において圧縮ひずみ量25%で測定した。

透湿度：JIS Z0208に準拠し、100μm厚のフィルムについて測定

した。

(実施例 1)

<ポエステル (b-1) の合成>

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、1, 4-ブタンジオール 102 重量部、触媒としてテトラブチルチタネート 0.3 重量部、安定剤として 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.3 重量部、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト 0.3 重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認した。

【0069】

エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は15分で2 Torr以下の減圧度に達した。この状態で10分間重縮合反応を行った結果、白色のポリエステル 112 重量部が得られた。このポリエステル (b-1) は、数平均分子量が2000、酸価並びに水酸基価は、それぞれ 5.0 ($\mu\text{eq/g}$) 及び 1000 ($\mu\text{eq/g}$) であった。

【0070】

<ポリエステル (b-2) の合成>

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、1, 4-ブタンジオール 102 重量部、数平均分子量が約 1000 のポリテトラメチレングリコール (BASF 製 PTH F 1000) 48 重量部、触媒としてテトラブチルチタネート 0.3 重量部、安定剤として 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.3 重量部、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト 0.3 重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認した。

【0071】

エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は15分で2 Torr以下の減圧度に達した。この状態で30分間重縮

合反応を行った結果、白色のポリエステル160重量部が得られた。このポリエステル(b-2)は、数平均分子量が5000、酸価並びに水酸基価は、それぞれ5.0 ($\mu\text{eq/g}$) 及び400 ($\mu\text{eq/g}$) であった。

【0072】

(実施例1)

ポリエーテル(a)として、数平均分子量1000、水酸基価2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール300重量部とポリイソシアネート化合物(c)としてNCO価8000 ($\mu\text{eq/g}$) の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート87.5重量部を、二軸押出機(東芝機械製、L/D=58)の第1バレルから供給し、同押出機の第5バレルから前記ポリエステル(b-1)100重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は200℃であった。

【0073】

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形(プレス温度220℃)により2mmシート及び100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0074】

(実施例2)

ポリエチレングリコールを286重量部に変更し、さらに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを83重量部に変更したこと以外は実施例1と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形(プレス温度230℃)により2mmシート及び100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0075】

(実施例3)

ポリエーテル(a)として、数平均分子量1000、水酸基価2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール240重量部と、数平均分子量1000、水酸基価2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価0 ($\mu\text{eq/g}$)

のポリテトラメチレングリコール 6 0 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度 2 3 0 °C）により 2 mm シート及び 1 0 0 μ m 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 6 】

（実施例 4）

ポリエーテル（a）として、数平均分子量 1 0 0 0、水酸基価 2 0 0 0（ μ eq/g）、酸価 0（ μ eq/g）のポリエチレングリコール 2 1 0 重量部と、数平均分子量 1 0 0 0、水酸基価 2 0 0 0（ μ eq/g）、酸価 0（ μ eq/g）で、エチレンオキシドとテトラヒドロフランを等モル共重合したポリエーテル 9 0 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度 2 3 0 °C）により 2 mm シート及び 1 0 0 μ m 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 7 】

（実施例 5）

ポリエチレングリコールを 4 5 0 重量部に変更し、さらに 4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを 8 7．5 重量部に変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度 2 2 0 °C）により 2 mm シート及び 1 0 0 μ m 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 8 】

（実施例 6）

ポリエーテル（a）として、数平均分子量 1 0 0 0、水酸基価 2 0 0 0（ μ eq/g）、酸価 0（ μ eq/g）のポリエチレングリコール 1 6 0 重量部とポリイソシアネート化合物（c）として NCO 価 8 0 0 0（ μ eq/g）の 4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 4 5 重量部を、二軸押出機（東芝機械製、L/D=5 8）の第 1 バレルから供給し、同押出機の第 5 バレルから上記ポリエステル重合体（b-1）1 0 0 重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して

熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は200℃であった。

【0079】

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形（プレス温度20℃）により2mmシート及び100μm厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0080】

（実施例7）

テレフタル酸ジメチル100重量部、1,4-ブタンジオール102重量部、数平均分子量が1000のポリエチレングリコール170重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.3重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン0.3重量部、トリス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト0.3重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認した。

【0081】

エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は20分で2 Torr以下の減圧度に達した。この状態で6分間重縮合反応を行った結果、熱可塑性エラストマー283重量部が得られた。

【0082】

得られた熱可塑性エラストマーを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により2mmシート及び100μm厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0083】

（比較例1）

ポリエチレングリコールを50重量部に変更し、さらに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを25重量部に変更したこと以外は実施例1と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いて

プレス成形（プレス温度220℃）により2mmシート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0084】

（比較例2）

ポリエーテル（a）として、数平均分子量1000、水酸基価2000（ μ eq/g）、酸価0（ μ eq/g）のポリテトラメチレングリコール300重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度220℃）により2mmシート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0085】

（比較例3）

ポリエーテル（a）として、数平均分子量600、水酸基価3300（ μ eq/g）、酸価0（ μ eq/g）のポリエチレングリコール360重量部とポリイソシアネート化合物（c）としてNCO価8000（ μ eq/g）の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート162.5重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度220℃）により2mmシート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0086】

（比較例4）

ポリエーテル（a）として、数平均分子量1000、水酸基価2000（ μ eq/g）、酸価0（ μ eq/g）のポリエチレングリコール180重量部と、数平均分子量1000、水酸基価2000（ μ eq/g）、酸価0（ μ eq/g）のポリテトラメチレングリコール120重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により2mmシート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0087】

(比較例 5)

ポリエーテル (a)、ポリエステル (b)、ポリイソシアネート化合物 (c) の全てを混合し、これを第 1 バレルから供給したこと以外、実施例 1 と同様の方法によって溶融混合を行ったが、粘土状物が得られ、熱可塑性エラストマーは得られなかった。

【表1】

	実 施 例								比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7		1	2	3	4	5
熱可塑性エラストマー													
・ポリエーテル成分の含有量(重量%)	62	61	62	62	70	52	60		29	62	58	62	62
・ポリエーテル成分の炭素/酸素原子比	2.0	2.0	2.4	2.3	2.0	2.0	2.0		2.0	4.0	2.0	2.8	2.0
・エラストマーのガラス転移温度(°C)	-30	-30	-40	-45	-45	-25	-42		-20	-50	-10	-47	—
熱可塑性エラストマーの物性													(粘土状物)
・融点(°C)	185	190	185	185	175	185	155		200	185	180	185	
・表面硬度(JIS A)	75	77	75	75	70	90	91		98	75	80	75	
・引張強さ(kgf/cm ²)	200	170	220	200	160	280	100		350	220	350	230	
・伸び(%)	1200	1000	1300	1100	1400	900	650		600	1400	700	1350	
・圧縮永久歪み(100°C、%)	55	47	55	56	57	51	98		50	54	55	55	
・透湿度(g/m ² ・24hr)	9000	8500	7000	6800	10000	6000	10200		2000	1000	2500	3500	

【0088】

【発明の効果】

本発明によれば、水との親和性が高く、分子運動性に優れ、透湿性に優れた熱可塑性系エラストマーを得ることができる。また、本発明によれば、水との親和性が高く、分子運動性に優れ、短鎖ポリエステル成分のブロック性が高く、透湿性に優れ、しかも柔軟性と高温での機械的特性を両立した熱可塑性系エラストマーを得ることができる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 透湿性に優れ、特に柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での耐へたり性に優れ、かつ透湿性に優れた熱可塑性エラストマーを得る。

【解決手段】 ポリエーテル成分（A）が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマーにおいて、上記ポリエーテル成分を構成するポリオキシアルキレン（ $-C_n H_{2n} O-$ ）の炭素／酸素原子比が2.0～2.5であり、熱可塑性エラストマー中に占めるポリエーテル成分が50～95重量%であり、熱可塑性エラストマーのガラス転移温度が $-20^{\circ}C$ 以下である。特に、ポリエーテル成分（A）とポリエステル成分（B）とがポリイソシアネート成分（C）によって結合されているものが好ましい。

【選択図】

なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名

積水化学工業株式会社

